



TITLE:

Development of Novel π -Extended Porphyrins(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Fukui, Norihito

CITATION:

Fukui, Norihito. Development of Novel π -Extended Porphyrins. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20945>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	福井 識人
論文題目	Development of Novel π -Extended Porphyrins (新規 π 拡張ポルフィリンの創出)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>π 拡張ポルフィリンは機能化ポルフィリンの一種であり、複数のポルフィリンを共役鎖で架橋したり、ポルフィリンの周辺に芳香環を直接縮環させたりすることで、π 共役系を拡張した分子群を指す。一般的にこの分子群は分子全体に広がる共役や近赤外領域へ渡る吸収といった特異な性質を示すことから、有機半導体材料や機能性色素としての応用が期待されている。そのため、構造的に新規な π 拡張ポルフィリンの創出は、基礎学術的に興味を持たれるのみに留まらず、新たな機能性材料を生み出す上でも極めて重要な課題である。以上の背景のもと、申請者は「新規 π 拡張ポルフィリンの創出」を博士後期課程における研究課題と定め、主に基礎学術的な見地から研究に取り組んだ。</p> <p>まず申請者は、ポルフィリンの周辺にジアリールアミンが縮環した窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンを創出し、この化合物が π 電子系に埋め込まれた電子豊富な窒素原子からの効果的な摂動により高い電子供与性を有することを見出した。これに加え、申請者はこの窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンが、閉殻分子同様に取り扱い可能なほど極めて安定なラジカルカチオン種を与える良い基質であることを見出した。またさらに、申請者は窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンのメゾ-メゾ結合二量体ならびにその縮環体を新たに合成し、2つのポルフィリン間に働く相互作用について詳細な検討を行った。</p> <p>次に申請者は、過去に報告された三重縮環ポルフィリン多量体（通称ポルフィリンテープ）に着目し、この化合物の一部の β 位間に架橋部位としてカルボニルもしくはメチレンを有する化合物を新たに合成した。詳細な物性評価により、申請者はこの新たに合成した化合物がアーチ型に大きく曲がった構造を有することを見出した。これは以前に報告されたポルフィリンテープが平面構造を有することを大きく異なっている。その結果、得られた化合物は曲がった構造に由来する特性として、溶解性の向上、フラーレンとの会合挙動、ならびに柔軟な構造変化といった特異な性質を有することが明らかとなった。またさらにこの研究の発展として、申請者は架橋部位として1,2-フェニレンを有する化合物についても合成を行った。この化合物においては、骨格内に組み込まれた8員環による大きな構造的歪みにより分子構造の曲がりが増大し、これによりフラーレンとの会合定数が増大することが明らかとなった。</p> <p>また上記以外の研究課題として、申請者はメゾ位（5位）に電子求引性置換基を有するポルフィリンに酸化的縮環反応を施したところ、10位と20位上のアリール基が電子求引基の反対側の β 位と位置選択的に縮環することを見出した。またこれに加え、メゾ位どうしがPt(II)で架橋されたポルフィリン二量体として、配位形式の異なる2つの二量体を合成し、物性の比較を行った。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、独自に開発した窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンが閉殻分子同様に取り扱い可能なほど極めて安定なラジカルカチオン種を与えるよい基質であることを見出した。これは近年有機 π ラジカル種が種々の機能性材料としての応用が期待される一方で、その本質的な反応性の高さゆえ実用に資する安定性を有する例が限られていることを考慮すると、極めて重要な知見である。またこれに加え、申請者は平面性の異なる幾つかの類縁体を合成し、その固体状態における磁気的性質が分子の平面性に大きく依存することを明らかにした。これは申請者の開発した窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンのラジカルカチオン種の有機半導体材料としての応用を考える上で重要な知見である。また申請者は窒素埋め込み型三重縮環ポルフィリンのメゾ-メゾ結合二量体ならびにその縮環体についても合成および物性評価を行った。特に後者は単量体を大きく凌ぐ電子供与性を有するのみならず、集積状態において π 電子系を積層させた構造を取っていたことから、新規なp型有機半導体材料としての利用が強く期待できる。

次に申請者は内部に7員環構造を有する三重縮環ポルフィリン多量体を創出し、本化合物がアーチ型に大きく曲がった分子構造を有することを見出した。得られたポルフィリンアーチテープは、アーチ型に曲がった分子構造と分子全体に広がる共役という2つの魅力的な特性を併せ持つ類稀なる化合物である。またこの化合物は、以前に報告がなされているポルフィリンテープとは異なり、その曲がった構造に起因する特性として、溶解性の向上、フラーレンとの会合挙動、ならびに柔軟な構造変化といった特異な性質を有する点も興味深い。ポルフィリンテープが近赤外吸収材料や電気伝導性分子ワイヤーとしての応用を期待されていることを考慮すると、今回申請者が報告したポルフィリンアーチテープは有機材料化学や分子エレクトロニクスをはじめとする様々な研究分野に影響を与えうる極めて斬新な研究成果だと考えられる。またこれに加えて申請者は、本研究のさらなる展開として内部に8員環を有する三重縮環二量体についても合成を行い、8員環による大きな構造的歪みにより分子がさらに大きく曲がった構造を有することを見出した。一般的に分子骨格内部に8員環を組み込むことは困難な課題であることから、これを達成したことは特筆すべき点である。

また上述の研究に加え、申請者はメゾ位(5位)に電子求引性置換基を有するポルフィリンに酸化的縮環反応を行うと、10位と20位上のアリール基が電子求引基の反対側の β 位と位置選択的に縮環することを見出した。さらにはメゾ位どうしがプラチナ原子で架橋されたポルフィリン二量体として、配位形式の異なる2つの二量体を合成し、プラチナ原子周辺の配位形式が化合物の構造的・電子的・光学的性質に与える影響を調査した。これらの研究はいずれも、 π 拡張ポルフィリンを基盤とした新規機能性有機材料を設計する上で重要な知見である。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。